

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Brief English Description of German Patent Application Number DE 2045 338

1302195 Mass spectrometers SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATS- CHAPPIJ NV
14 Sept 1970 [15 Sept 1969] 45282/69 Heading H1D In a time-of-flight mass spectrometer ions travel from a source 1 to a collector 6 along paths 2, 3, 4, 5 that are partly straight and partly helical, the helical part being brought about by an electrostatic field between two coaxial cylinder electrodes of which one surrounds the other, the straight part 2, 3 or parts of the path entering into and/or starting from the space between the cylinder electrodes at a certain angle with the axis of these electrodes and without a radial component, and the length of a geometrical (and not necessarily orbital) helix about the said axis, which length is defined by the said angle and the length of the cylinder electrodes, being of the same order of magnitude as the straight path length. The combination of straight and helical paths produces time focusing i.e. reduction or elimination of differences in time-of-flight between ions of the same kind having relatively small differences in velocity. The said length of helix may be between 0.25 and 4 times the straight path length but is preferably approximately equal thereto. If, in addition, the helical path comprises two approximately equal parts with opposite senses of rotation, further improvement in time focusing is obtained, since the time-of-flight of an ion is rendered independent of small changes in the orbital radius. The cylinder electrodes are preferably arranged and provided with diaphragms, as described in Specification 1,302,194. An output signal from the collecting detector 6 is passed to an indicating and/or recording instrument 7.



Offenlegungsschrift 2045 338

Aktenzeichen: P 20 45 338.7

Anmeldetag: 14. September 1970

Offenlegungstag: 18. März 1971

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 15. September 1969

Land: Großbritannien

Aktenzeichen: 45282-69

Bezeichnung: Laufzeit-Massenspektrometer

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V.,
Den Haag (Niederlande).

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Puls, G., Dipl.-Ing.; Pechmann, E. von, Dr.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Bakker, Johannes Matthys Benjamin,
Sittingbourne, Kent (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2045 338

DR. ING. F. WURSTHOFF
DIPL. ING. G. PULS
DRE. v. PRUCHMANN
DR. ING. D. BEIRENS
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 80
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON 220651
TELEGRAMMADRESSE:
PROTEKT PATENT MÜNCHEN

1A-38 458

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

Shell Internationale
Research Maatschappij N.V.
Den Haag / Niederlande

betreffend

Laufzeit-Massenspektrometer

Laufzeit-Massenspektrometer beruhen auf dem Prinzip, daß die Geschwindigkeiten von Ionen, welche alle im gleichen elektrischen Felde beschleunigt wurden, vom Masse-Ladungs-Verhältnis der Ionen abhängen und damit auch die Zeiten, in welchen die Ionen eine vorbestimmte Strecke durchlaufen. In einem Laufzeit-Massen-spektrometer wird eine Gruppe von beschleunigten Ionen, welche gleichzeitig die Strecke zu durchlaufen beginnen, durch eine sog. Ionenkanone geliefert oder mittels einer Ionenkanone in Verbindung mit einer Ablenkeinrichtung und einer Blende ausgewählt. Am Ende der Strecke ist ein Ionenauffänger angeordnet, welcher gewöhnlich einen Elektronenvervielfacher umfaßt. Der Ionenauffänger erzeugt Stromspitzen, welche den verschiedenen Ionen in der Probe entsprechen. Mittels eines Katodenstrahl-Oszillographen oder eines anderen geeigneten Gerätes werden die Stromspitzen sichtbar gemacht oder aufgezeichnet. Normalerweise ist die Flugbahn der Ionen gradlinig, jedoch wurde auch bereits vorgeschlagen, statt dessen eine schraubenlinienförmige Flugbahn anzuwenden.

Ionen mit dem gleichen Molekulargewicht und der gleichen elektrischen Ladung sollen in einem Laufzeit-Massenspektrometer eigentlich die gleiche Geschwindigkeit und damit auch die gleiche Laufzeit haben. Dies wird jedoch in der Praxis niemals erreicht, was hauptsächlich auf unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen zurückzuführen ist. Wegen einer geringfügig größeren oder kleineren Geschwindigkeit gibt es immer einige Ionen mit abweichender Laufzeit. In einem Laufzeit-Massenspektrometer begrenzt letztlich dieser Umstand die erreichbare Auflösung.

Entsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Laufzeit-Massenspektrometer zu schaffen, bei dem diese Unterschiede der Laufzeit beseitigt sind und welches daher eine erhöhte Auflösung besitzt.

Ein Laufzeit-Massenspektrometer nach der Erfindung, welches diese Aufgabe löst, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen-Flugbahn zwischen der Ionenquelle und dem Ionenaufnehmer teilweise in einem elektrischen Radialfeld zwischen mindestens einem paar konzentrischer Zylinderelektroden schraubenlinienförmig und teilweise vor und/oder hinter den Zylinderelektroden unter einem bestimmten Winkel zur Elektrodenachse ohne radiale Komponente geradlinig verläuft, und daß die durch den Winkel und die Länge der Zylinderelektroden definierte Länge einer geometrischen, nicht notwendigerweise eine Umlaufbahn darstellenden Schraubenlinie um die Elektrodenachse in der Größenordnung der Länge des geradlinigen Teils der Flugbahn liegt.

Durch die teilweise geradlinige und teilweise schraubenlinienförmige Flugbahn für Ionen weist das erfindungsgemäße Laufzeit-Massenspektrometer die folgenden Verbesserungen und Vorteile auf:

1. Aufgrund der Kombination einer gradlinigen Bahn mit einer schraubenlinienförmigen Bahn findet eine Zeitfokussierung statt, durch welche die Auflösung und Empfindlichkeit erhöht wird,
2. die Flugbahn der Ionen ist verlängert und dadurch die Auflösung vergrößert,
3. der Hintergrundstrom bzw. das Hintergrundrauschen ist reduziert, da der Ionenauffänger nicht mehr auf einer Linie mit der Ionenkanone liegt; auch dies bedeutet eine effektive Erhöhung der Empfindlichkeit.

Die Zeitfokussierung, d.h. die Verringerung oder Beseitigung von Laufzeitunterschieden zwischen Ionen der gleichen Art mit relativ geringfügig unterschiedlichen Geschwindigkeiten beruht auf der Erscheinung, daß die Laufzeit von Ionen, welche in den Raum zwischen den Zylinderelektroden mit einer etwas höheren bzw. niedrigeren Geschwindigkeit als der für eine genau schraubenlinienförmige Umlaufbahn erforderlichen Geschwindigkeit eintreten, größer bzw. kleiner als die Laufzeit von Ionen ist, die die erforderliche Geschwindigkeit haben. Dies ist dem, was längs einer gradlinigen Flugbahn geschieht, genau entgegengesetzt. Dort haben die schnellsten Ionen die kürzeste Laufzeit. Durch die Kombination gradliniger und schraubenlinienförmiger Flugbahn-Abschnitte kann also eine Kompensation der Laufzeitunterschiede erreicht werden.

Besonders günstige Ergebnisse erhält man mit Zylinder-elektroden, welche so gestaltet und angeordnet und vorzugsweise so zusammen mit Blenden benutzt sind, wie es in der Deutschen Patent-Anmeldung P 20 24 839.9 der Anmelderin erläutert ist.

Der Grad der Zeitfokussierung hängt hauptsächlich vom Verhältnis der Länge des gradlinigen Teils der Flugbahn zur erwähnten Länge einer hypothetischen Schraubenlinie und von der Größe der Beschleunigung oder Verzögerung ab, welche die Ionen in Bewegungsrichtung längs des gradlinigen Teils bzw. der gradlinigen Teile ihrer Flugbahn insbesondere am Übergang bzw. an den Übergängen zwischen den gradlinigen und den schraubenlinienförmigen Teilen erfahren. Ohne eine solche Beschleunigung oder Verzögerung sollte das Verhältnis für eine optimale Zeitfokussierung in der Praxis ungefähr 1 betragen. Mit einem Verhältnis zwischen 0,25 und 4 läßt sich für einen weiten Bereich praktischer Anwendungsfälle ein hoher Grad der Zeitfokussierung erreichen.

Die Fokussierung wird noch weiter verbessert, wenn der schraubenlinienförmige Teil der Ionen-Flugbahn aus zwei ungefähr gleichen Abschnitten entgegengesetzten Drehsinnes besteht.

Das erfindungsgemäße Massenspektrometer arbeitet in der folgenden Weise. Ein Ion mit der Masse m , welches sich auf der Geschwindigkeit v_0 befindet, hat längs der gradlinigen Bahn L eine Laufzeit $T_s = L/v_0 = T_0$. Ein Ion mit der gleichen Masse m , aber mit einer um den Betrag Δv niedrigeren Geschwindigkeit hat eine Laufzeit $T_{s-} = T_0 (1 + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots)$, wobei $\beta = \Delta v/v_0$ ist. In entsprechender Weise hat ein Ion mit der gleichen Masse m , aber mit einer um den Betrag Δv erhöhten Geschwindigkeit eine Laufzeit $T_{s+} = T_0 (1 - \beta + \beta^2 - \beta^3 + \dots)$.

Wenn die Ionen außer einer gradlinigen Flugbahn auch noch einer schraubenlinienförmigen Flugbahn folgen, hat ein Ion mit der Masse m , welches sich auf der Geschwindigkeit v_0 befindet, längs der schraubenlinienförmigen Bahn von der Länge kR_0 eine Laufzeit $T_H = kR_0/v_0$, wobei k eine konstante und R_0 der Radius der Schraubenlinie ist, längs welcher das Ion umläuft. Ein Ion mit der gleichen Masse m , dessen Geschwindigkeit jedoch um den Betrag Δv niedriger ist, hält den Umlauf-Radius R_0 nicht ein. Dieses Ion folgt während seines Umlaufs vielmehr einer komplexeren Bahn, wobei es sinusförmig um einen mittleren

Radius $R_0 - \Delta R$ mit $\Delta R = \beta R_0$ pendelt. Darüberhinaus bleibt aufgrund der Erhaltung des Drehimpulses die Geschwindigkeit des Ions nicht konstant, sondern vergrößert sich mit abnehmendem Radius. Daher wird bei einem Ion der Masse m und der Geschwindigkeit $v_0 - \Delta v$ die Flugbahn kürzer und die Geschwindigkeit größer. Dies ergibt schließlich eine Laufzeit $T_{H-} = T_H (1 - \beta - \beta^2 - \beta^3 - \dots)$. In gleicher Weise hat ein Ion der Masse m , jedoch einer um den Betrag Δv erhöhten Geschwindigkeit die Laufzeit $T_{H+} = T_H (1 + \beta - \beta^2 + \beta^3 - \dots)$.

Die gesamte Laufzeit der Ionen längs des gradlinigen und längs des schraubenlinienförmigen Teils der Flugbahn ist $T = T_s + T_H$.

Wenn $kR_0 = L$ ist, gleicht T_H für ein Ion der Masse m und der Geschwindigkeit v_0 dem Wert T_0 , sodaß sich eine gesamte Laufzeit $T = T_s + T_H = 2T_0$ ergibt. Weiterhin ergibt sich aus $T_{s-} = T_0 (1 + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots)$ und aus $T_{H-} = T_0 (1 - \beta - \beta^2 - \beta^3 - \dots)$ der Wert $T_- = T_{s-} + T_{H-} = 2T_0$. In entsprechender Weise gilt $T_+ = T_{s+} + T_{H+} = 2T_0$.

Die Kombination einer schraubenlinienförmigen Driftbahn und einer gradlinigen Bahn ergibt also in einem Laufzeit-Massenspektrometer für ein Ion der Masse m unabhängig vom Wert von β stets die Laufzeit $T = 2T_0$ unter der Voraussetzung, daß die Laufzeit eines v_0 -Ions in beiden Stufen die gleiche ist. Mit anderen Worten ist durch diese Anordnung eine vollständige Zeitfokussierung erzielbar. Der gradlinige Teil und der schraubenlinienförmige Teil der Flugbahn haben nicht notwendigerweise die gleiche Länge. Zur Erzielung einer vollständigen Zeitfokussierung kommt es auf gleiche Laufzeit im gradlinigen Teil und im schraubenlinienförmigen Teil an.

Die Erfindung ist mit weiteren vorteilhaften Einzelheiten im folgenden, anhand einer schematischen Zeichnung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 die Ionenflugbahn in einem Laufzeit-Massenspektrometer nach der Erfindung

Figur 2 einen Abschnitt der Ionen-Flugbahn des Instrumentes mit genaueren Einzelheiten.

In Figur 1 ist eine Ionenquelle, welche beschleunigte Ionen liefert, schematisch durch das Rechtecksymbol 1 angedeutet. Der Linienzug 2, 3, 4, 5 stellt die Ionenbahn für ein v_0 -Ion dar. Der Bahnabschnitt 2, 3 ist gradlinig. Die Laufzeit eines v_0 -Ions beträgt für diesen Abschnitt T_0 . Der Bahnabschnitt 3, 4, 5 ist schraubenlinienförmig. Aus weiter unten näher erläuterten Gründen besteht die schraubenlinienförmige Bahn beim Ausführungsbeispiel aus 2 Abschnitten 3,4 und 4,5, welche jeweils in einem zueinander entgegengesetzten Drehsinn verlaufen. Jeder der beiden schraubenlinienförmigen Bahnabschnitte verläuft in einer den jeweiligen Bahnabschnitt erzeugenden Analysieranordnung. Die beiden in der Zeichnung nicht dargestellten Analysieranordnungen sind so ausgebildet, daß in jeder von ihnen die Fluglänge für ein v_0 -Ion $1/2 kR_0$ und entsprechend die Laufzeit $1/2 T_0$ beträgt. Ionen mit einer etwas erhöhten oder etwas erniedrigten Geschwindigkeit beschreiben Flugbahnen ähnlich der Bahn 2,3,4,5 pendeln oder oszillieren jedoch um eine schraubenlinienförmige Bahn in der zuvor erläuterten Weise. In einem Detektor 6 werden die aus der zweiten Analysieranordnung austretenden Ionen aufgefangen. Das Ausgangssignal des Detektors 6 gelangt zu einem anzeigenden und/oder aufzeichnenden Instrument 7.

Die Verwendung von 2 Analysieranordnungen, in welchen die Ionen schraubenlinienförmig bzw. ungefähr schraubenlinienförmige Flugbahnen mit jeweils entgegengesetztem Drehsinn beschreiben, macht die Laufzeit eines Ions von kleinen Änderungen des Umlaufradius unabhängig. Mit anderen Worten bewegt sich ein Ion, das bei seiner Wanderung durch die erste zylindrische

Analysieranordnung einen Radius $R_0 - \Delta R$ einhält, durch die zweite Analysiereinordnung unter Einhaltung eines Radius $R_0 + \Delta R$ und umgekehrt. Dies ist in Figur 2 dargestellt, welche in einer zu den Achsen der Analysieranordnungen parallelen Projektion den Übergang zwischen dem ersten schraubenlinienförmigen und dem zweiten schraubenlinienförmigen Bahnabschnitt zeigt.

Obwohl beim erläuterten Instrument das Prinzip der Zeitfokussierung zur Erzielung einer hohen spektralen Massenauflösung angewendet wird, kann das erläuterte Prinzip der Zeitfokussierung natürlich gleich gut für andere Vorgänge angewendet werden, bei welchen Gruppen oder Bündel geladener Teilchen unabhängig von β , der relativen Geschwindigkeits- oder Energiestreuung der geladenen Teilchen, gleichzeitig an einem bestimmten Ort ankommen müssen.

Patenansprüche

DR.ING. F. WUESTHOFF
DIPL.ING. G. PULS
DRE.-. PECHMANN
DR.ING. D. BEHRENS
PATENTANWÄLTE

- 8 -

8 MÜNCHEN 80
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON 220631
TELEGRAMMADRESSE:
PROTEKTATENT MÜNCHEN

1A-38 458

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Laufzeit-Massenspektrometer mit Ionenquelle und Ionen-auffänger, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Ionenflugbahn (2,3,4,5) zwischen der Ionenquelle (1) und dem Ionenauffänger (6) teilweise in einem elektrischen Radialfeld zwischen mindestens einem paar konzentrischer Zylinderelektroden schraubenlinienförmig und teilweise vor und/oder hinter den Zylinderelektroden unter einem bestimmten Winkel zur Elektrodenachse ohne radiale Komponente geradlinig verläuft, und daß die durch den Winkel und die Länge der Zylinderelektroden definierte Länge einer geometrischen Schraubenlinie um die Elektrodenachse in der Größenordnung der Länge des geradlinigen Teils der Flugbahn liegt.

2. Laufzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Länge der Schraubenlinie zwischen dem 0,25- und dem 4-fachen der Länge des geradlinigen Teils der Ionen-Flugbahn beträgt.

3. Laufzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Länge der Schraubenlinie der Länge des geradlinigen Teils der Ionen-Flugbahn ungefähr gleicht.

4. Laufzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 1,2 oder 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der schraubenlinienförmige Teil der Ionen-Flugbahn aus zwei ungefähr gleichen, zueinander gegenläufigen Abschnitten (3,4; 4,5) besteht.

